

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 39 29 555 A 1**

⑤① Int. Cl. 5:
A 23 L 1/015
A 23 L 1/29
A 23 L 1/31

②① Aktenzeichen: P 39 29 555.9
②② Anmeldetag: 6. 9. 89
④③ Offenlegungstag: 7. 3. 91

DE 3929555 A 1

⑦① Anmelder:
SKW Trostberg AG, 8223 Trostberg, DE

⑦② Erfinder:
Cully, Jan, Dr., 8200 Rosenheim, DE; Vollbrecht,
Heinz-Rüdiger, Dr., 8226 Altenmarkt, DE; Schütz,
Erwin, Dr., 8223 Trostberg, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

US	42 34 619
US	41 03 040
US	39 58 034
US	37 17 474
EP	00 48 818 A1
JP	62-1 34 042

JP-Z: SHISHIKURA, Akihiro;
et.al.: Modification of Butter Oil by Extraction with
Supercritical Carbon Dioxide. In: Agric. Biol.
Chem. 50, (5), 1986, S. 1209-1215;
- JP 59 135847 A. In: Patents Abstracts of Japan,
C-253, Nov. 21, 1984, Vol.8, No.255;
- JP 62 29942 A. In: Patents Abstracts of Japan,
C-433, July 3, 1987, Vol.11, No.206;

⑤④ Verfahren zur Entfernung von Cholesterin bzw. Cholesterinestern aus Lebensmitteln

Es wird ein Verfahren zur Entfernung von Cholesterin bzw. Cholesterinestern aus Lebensmitteln durch Extraktion mit verdichtetem CO₂ beschrieben, wobei man

- a) das cholesterinhaltige Extraktionsgut mit verdichtetem CO₂ bei einem Druck oberhalb von 100 bar und einer Temperatur von 10 bis 90° C behandelt,
- b) aus dem mit Cholesterin bzw. Cholesterinestern sowie lipophilen Bestandteilen beladenen CO₂-Gasstrom die Cholesterinkomponenten selektiv entfernt und
- c) den überwiegend nur noch lipophile Bestandteile enthaltenden CO₂-Gasstrom erneut über das Extraktionsgut zurückführt und/oder für die Extraktion mit unbehandeltem cholesterinhaltigen Extraktionsgut heranzieht.

Auf diese Weise lassen sich cholesterinarme Lebensmittel mit guten sensorischen Eigenschaften herstellen, deren Gesamtcholesteringehalt um ca. 60 bis 90% reduziert ist.

DE 3929555 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein mehrstufiges Verfahren zur Entfernung von Cholesterin bzw. Cholesterinestern aus Lebensmitteln durch Extraktion mit verdichtetem CO₂.

Cholesterin und Cholesterinester sind lipophile Substanzen, die in zahlreichen wichtigen Lebensmitteln tierischen Ursprungs wie z.B. Eigelb, Fleisch, tierischen Fetten usw. vorkommen.

Erhöhte Cholesterinwerte im Blutserum des Menschen stellen bekanntermaßen einen erhöhten Risikofaktor für Arteriosklerose bzw. eine koronare Herzkrankheit dar.

Durch eine Reduzierung der Cholesterinzufuhr ist es in den meisten pathologischen Fällen möglich, die normalen Cholesterinwerte im Blutserum wieder zu erreichen. Aus diesem Grund zielen die Bestrebungen der Lebensmittelindustrie im wesentlichen darauf ab, eine deutliche Reduzierung des Cholesterins bzw. der Cholesterinester in fettreichen Lebensmitteln tierischen Ursprungs vorzunehmen.

Ein wesentliches Problem ist hierbei, die sensorischen und ernährungsphysiologischen Eigenschaften der Lebensmittel weitgehend zu erhalten.

Es sind entsprechend dem Stand der Technik zwar schon eine Reihe von Verfahren zur Isolierung von Cholesterin bzw. Cholesterinestern bekannt geworden, doch eignen sich diese Methoden wegen chemischer Veränderungen wichtiger Bestandteile des Ausgangsmaterials (wie z.B. Proteine, Triglyceride usw.) nicht zur Reduzierung des Cholesteringehaltes in Lebensmitteln.

Ein relativ schonendes Verfahren, welches erst in jüngster Zeit bekannt geworden ist, bedient sich für die Entfernung des Cholesterins bzw. der Cholesterinester der CO₂-Hochdruckextraktion (vgl. V. Krukonis, Supercritical Fluid Processing, International Symposium on Supercritical Fluids, Nice, 1988, und A. Bude und D. Knorr, Reduction of Cholesterol in Egg Powder and Whole Eggs by Extraction with Supercritical Carbon Dioxide, Fifth International Congress on Engineering and Food, Cologne, 1989).

Dieses Verfahren zeichnet sich zwar durch die physiologische Unbedenklichkeit des Extraktionsmittels (CO₂) aus, doch lassen sich entsprechend dem vorgeschlagenen Verfahren Cholesterin bzw. Cholesterinester bei schonenden Bedingungen nicht selektiv entfernen, weil auch Triglyceride und andere lipophile Bestandteile mitextrahiert werden. Eine Verbesserung der Selektivität durch Temperaturerhöhung über 80°C ist zwar grundsätzlich möglich, doch wirkt sich dies negativ auf die Qualität des erhaltenen Produktes aus.

Gemäß dem Artikel von Rizvi und A. Benkrid (A Process for Cholesterol Reduction and Fractionation of Animal Fats using Supercritical Fluids, Fifth International Congress on Engineering and Food, Cologne, 1989) wird vorgeschlagen, die mitextrahierten Glyceride an einem nicht näher genannten Feststoff zu adsorbieren. Damit ist aber nur ein Teilproblem lösbar, nicht jedoch das generelle Ziel, die Veränderung der sensorischen und ernährungsphysiologischen Eigenschaften durch Verlust wichtiger lipophiler Bestandteile zu verhindern.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Entfernung des Cholesterins bzw. der Cholesterinester aus Lebensmitteln durch Extraktion mit verdichtetem CO₂ zu entwickeln, welches die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, sondern unter schonenden Bedingungen

eine weitgehend selektive Reduzierung der Cholesterinkomponente ermöglicht und gleichzeitig die Verluste an wichtigen lipophilen Bestandteilen auf ein Minimum reduziert.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man

- a) das cholesterinhaltige Extraktionsgut mit verdichtetem CO₂ bei einem Druck oberhalb von 100 bar und einer Temperatur von 10 bis 90°C behandelt,
- b) aus dem mit Cholesterin bzw. Cholesterinestern sowie lipophilen Bestandteilen beladenen CO₂-Gasstrom die Cholesterinkomponenten selektiv entfernt und
- c) den überwiegend nur noch lipophile Bestandteile enthaltenden CO₂-Gasstrom erneut über das Extraktionsgut zurückführt und/oder für die Extraktion mit unbehandeltem cholesterinhaltigen Extraktionsgut heranzieht.

Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß man auf diese Weise fetthaltige Lebensmittel mit einem niedrigen Gesamtcholesteringehalt und guten sensorischen Eigenschaften erhält.

Das Verfahren entsprechend der vorliegenden Erfindung besteht aus insgesamt drei Stufen.

In der ersten Stufe wird das cholesterinhaltige Extraktionsgut mit verdichtetem CO₂ behandelt, wobei als Ausgangsmaterial im Prinzip alle fetthaltigen Lebensmittel wie z.B. Eigelbpulver, flüssiges Eigelb, Butterfett, Fleisch u.a. in Frage kommen. Die Extraktionsbedingungen können in weiten Grenzen variiert werden, doch empfiehlt es sich aus wirtschaftlichen Gründen, die Extraktion oberhalb von 100 bar und bei einer Temperatur von 10 bis 90°C durchzuführen. Vorzugsweise wird die Extraktion bei einem Druck von 200 bis 300 bar und einer Temperatur von 30 bis 60°C vorgenommen, weil es unter diesen Bedingungen zu keiner thermischen Belastung des Ausgangsmaterials kommt und sich die Cholesterinkomponenten im CO₂ gut lösen.

Während der Extraktion findet eine Beladung des CO₂ mit Cholesterinkomponenten und den lipophilen Substanzen wie z.B. Triglyceride, Phospholipide, Farbstoffe usw. statt. Aus diesem beladenen CO₂-Gasstrom werden in der zweiten Stufe die Cholesterinkomponenten möglichst selektiv entfernt, d.h. daß die lipophilen Bestandteile möglichst im CO₂ gelöst bleiben. Diese selektive Abtrennung der Cholesterinkomponenten ist auf mehreren Wegen möglich. Zum einen können diese Substanzen an einem geeigneten Feststoff adsorbiert werden, wobei die üblichen Adsorptionsmittel wie z.B. Aluminiumoxid, Kieselgel, Florosil, Magnesiumsilikat usw. eingesetzt werden können. Gemäß einer weiteren Alternative wird der CO₂-Gasstrom durch oder über eine Schüttung von Metallsalzen zwei- oder mehrwertiger Kationen geleitet, die mit Cholesterin bzw. Cholesterinestern in CO₂ unlösliche Addukte bilden wie z.B. ZnCl₂, MgSO₄, MnSO₄ u.a.

Die Menge des eingesetzten Adsorptionsmittels bzw. Adduktbildners hängt vor allem vom Gesamtcholesteringehalt des jeweiligen Extraktionsgutes ab und beträgt in der Regel 1 bis 100 g pro g der zu entfernenden Cholesterinkomponente.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Entfernung der Cholesterinkomponenten bei den gleichen Druck- und Temperaturbedingungen erfolgen kann wie die Extraktion, so

daß keine großen Energieverluste in Kauf genommen werden müssen.

Es ist erfindungswesentlich, daß der CO₂-Gasstrom nach der Entfernung der Cholesterinkomponenten, wenn also überwiegend nur noch die lipophilen Bestandteile im CO₂ gelöst sind, entweder ganz oder teilweise erneut über das Extraktionsgut zurückgeführt wird oder aber dieser CO₂-Gasstrom ebenfalls ganz oder teilweise für die Extraktion mit unbehandeltem Extraktionsgut herangezogen wird. In beiden Fällen lösen sich nur noch geringe Mengen an lipophilen Bestandteilen im CO₂, weil diese Stoffe schon weitgehend im CO₂ gelöst sind. Um die Verluste an lipophilen Stoffen bei diesen Verfahrensvarianten möglichst gering zu halten, empfiehlt es sich jedoch, die CO₂-Gasmengen bzw. die Extraktionsbedingungen in der ersten Stufe so zu wählen, daß eine möglichst weitgehende Beladung des CO₂ an lipophilen Bestandteilen erfolgt, d.h. man sollte möglichst nahe an die Sättigungsgrenze herangehen.

Der spezifische CO₂-Verbrauch, d.h. die Menge, die im Kreislauf umgewälzt wird, hängt im wesentlichen von der Art und Menge des Extraktionsgutes ab und beträgt in der Regel 60 bis 300 kg CO₂ pro kg Extraktionsgut.

Es hat sich gezeigt, daß bei beiden Verfahrensvarianten, die auch in Kombination miteinander durchgeführt werden können, die Verluste an lipophilen Bestandteilen unter 10% liegen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es somit möglich, cholesterinarme Lebensmittel mit guten sensorischen Eigenschaften herzustellen, deren Gesamtcholesteringehalt um ca. 60 bis 90% reduziert ist.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

Beispiel 1

Entfernung von Cholesterin bzw. Cholesterinestern aus Eigelbpulver.

3 kg Eigelbpulver mit einem Gesamtcholesteringehalt von 2,4% wurden bei 280 bar und 50°C mit CO₂ extrahiert, welches im Kreislauf geführt wurde.

Nach der Extraktion wurde der mit Cholesterin und Cholesterinestern sowie lipophilen Bestandteilen beladene CO₂-Gasstrom bei gleichen Druck- und Temperaturbedingungen durch einen dem Extraktionsbehälter nachgeschalteten Adsorber geleitet, der mit 1 kg Al₂O₃ beschickt worden war. Anschließend wurde der cholesterinarme und nur noch die lipophilen Bestandteile enthaltende CO₂-Gasstrom in den Extraktionsbehälter geleitet und über das vorbehandelte Extraktionsgut recycliert.

Der Extraktionskreislauf wurde 3 Stunden aufrechterhalten, der spezifische Extraktionsmittelbedarf betrug 240 kg CO₂/kg Eigelbpulver.

Aus dem Eigelbpulver wurden 85% Cholesterin bzw. Cholesterinester entfernt, während die Verluste an lipophilen Bestandteilen ca. 8% betrugen.

Beispiel 2

Entfernung von Cholesterin bzw. Cholesterinestern aus Butterfett.

2 kg Butterfett mit einem Gesamtcholesteringehalt von 0,4% wurden bei 280 bar und 60°C mit CO₂ extra-

hiert, welches im Kreislauf geführt wurde.

Nach der Extraktion wurde der CO₂-Gasstrom durch einen nachgeschalteten Adsorber geleitet, der mit 0,3 kg ZnCl₂ beschickt worden war. Nach der Entfernung der Cholesterinkomponenten im Adsorber bei gleichen Druck- und Temperaturbedingungen wie bei der Extraktion wurde der CO₂-Gasstrom über bereits extrahiertes Material zurückgeführt.

Der Extraktionskreislauf wurde 3 Stunden aufrechterhalten, der spezifische Extraktionsmittelbedarf betrug 120 kg CO₂ pro kg Butterfett.

Aus dem Butterfett wurden 75% Cholesterin bzw. Cholesterinester entfernt. Die Verluste an lipophilen Bestandteilen betrugen ca. 8%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Cholesterin bzw. Cholesterinestern aus Lebensmitteln durch Extraktion mit verdichtetem CO₂, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) das cholesterinhaltige Extraktionsgut mit verdichtetem CO₂ bei einem Druck oberhalb von 100 bar und einer Temperatur von 10 bis 90°C behandelt,

b) aus dem mit Cholesterin bzw. Cholesterinestern sowie lipophilen Bestandteilen beladenen CO₂-Gasstrom die Cholesterinkomponenten selektiv entfernt und

c) den überwiegend nur noch lipophile Bestandteile enthaltenden CO₂-Gasstrom erneut über das Extraktionsgut zurückführt und/oder für die Extraktion mit unbehandeltem cholesterinhaltigen Extraktionsgut heranzieht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Extraktion bei einem Druck von 200 bis 300 bar und einer Temperatur von 30 bis 60°C durchführt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die selektive Entfernung der Cholesterinkomponenten aus dem CO₂-Gasstrom durch Adsorption an einem Feststoff vornimmt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Adsorptionsmittel Aluminiumoxid verwendet.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cholesterinkomponenten durch Bildung von CO₂-unlöslichen Addukten selektiv aus dem CO₂-Gasstrom entfernt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man für die Adduktbildung Metallsalze wie z.B. Zink-(II)-chlorid einsetzt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 bis 100 g Adsorptionsmittel bzw. Adduktbildner pro g zu entfernende Cholesterinkomponente einsetzt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die selektive Entfernung der Cholesterinkomponenten bei den gleichen Druck- und Temperaturbedingungen vornimmt wie bei der Extraktion.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der spezifische CO₂-Bedarf 60 bis 300 kg CO₂ pro kg Extraktionsgut beträgt.

— Leerseite —